

SÉRIE A, N° 3528
N° D'ORDRE :
4400

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHELINE VILTANGE née JACQUINOT

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES RÉACTIONS ENTRE LE PEROXYDE DE
SODIUM ET DIFFÉRENTS OXYDES A L'ÉTAT SOLIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le octobre 1960 devant la Commission d'examen.

MM G. CHAUDRON....	} <i>Président.</i>	
J. WYART		} <i>Examineurs.</i>
J. BÉNARD.....		

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960
;



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 3528
N° D'ORDRE :
4400

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHELINE VILTANGE née JACQUINOT

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES RÉACTIONS ENTRE LE PEROXYDE DE
SODIUM ET DIFFÉRENTS OXYDES À L'ÉTAT SOLIDE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le octobre 1960 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON....	<i>Président.</i>
J. WYART	} <i>Examineurs.</i>
J. BÉNARD.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

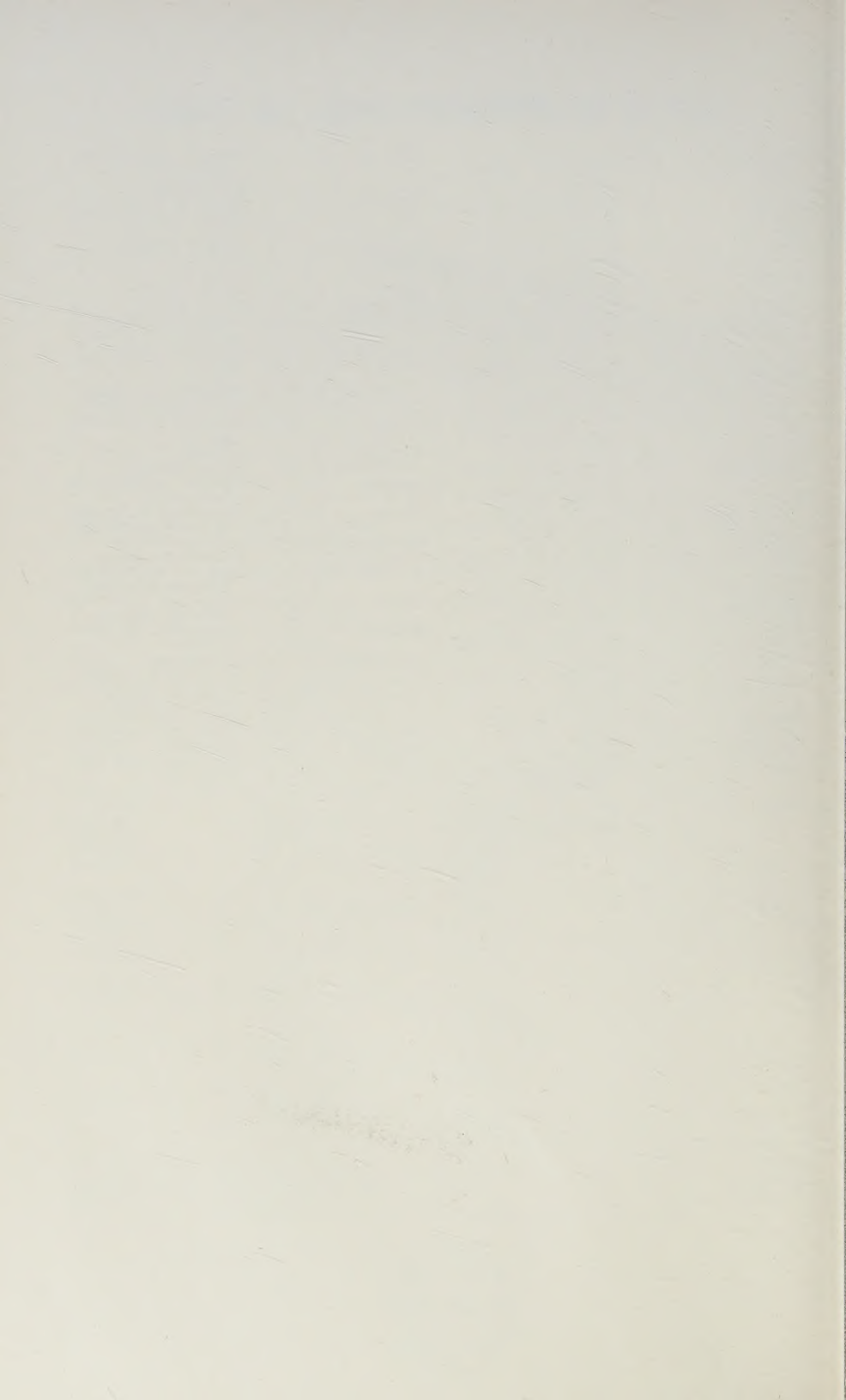
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PONCIN	T	Mécanique générale
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	QUELET	T	Chimie organique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et Diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
ROULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie générale.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie.
MONNIER	T	Physiologie générale.	J.-P. MATHEU	T	Physique (option) (Orsay).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
LAFFETTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
FAYARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FORIET	T	Calcul des prob. et Physique math.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOIARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	MALAVARD	T	Aviation.
EPHRUSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	NORMANT	T	Synthèse organique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) (Orsay).	BÉNARD	T	Chimie minérale.
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P.C.B.).	BUYAT	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUCUÉ	T	Statistiques mathém.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PETT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
QUENY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRITIER	T	Génétique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
GRIVET	T	Radioélectricité.	PISOT	T	Technique mathématique de la physique.
			E. ROCH	T	Géologie.



PROFESSEURS (*suite*)

SCHATZMANN	T	Astrophysique.	TONNELAT	Biologie physico - chimique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	VILLE	T Econométrie.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	WILLEMART	Chimie (P. C. B.).
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).	DODÉ	T Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
RIZÉY		Génétique.		
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.	FREYMANN	T Physique générale.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	GUINOCHE	T Biologie végétale (Orsay).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	ROLLET	T Chimie (P.C.B.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.	M ^{me} JOSSEN	T Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
BRUSSET		Chimie minérale.	ARNOULT	T Electronique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies.	CHAPELLE	T Physique (M.P.C.) (Orsay).
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	DELANGE	T Mathématiques (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	DENY	T Mathématiques (M.G.P.).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.	G. LUCAS	T Géologie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	ALLARD	Chimie physique.
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	BERTHELOT	Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).		Météorologie et Physique de l'atmosphère.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRICARD	Psycho-physiologie.
COTTE	T	Physique (Orsay).	M ^{me} ALBE-FESSARD	Physique des solides.
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.	FRIEDEL	Etude des molécules organiques complexes.
LAMOITE		Zoologie (E.N.S.).	M. JULIA	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
André MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).	LENDER	Physico-chim. des rayonnements.
OLMER	T	Energétique générale.	MAGAT	
ROUAULT	T	Physique générale.	M ^{me} QUINTIN	T Electrochimie.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	MONOT	T Chimie du métabolisme.
BARCHIEWITZ	T	Chimie physique.	BENOIT	T Physiologie animale.
BROSSEL	T	Physique atomique.	DE POSSEL	T Analyse numérique.
BUSER		Physiologie comparée.	CHARLOT	T Chimie analytique.
CAMUS		Physiol. vég. (3 ^e cycle).	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
CASTAING		Physique générale.	LEMÉE	T Physiologie (B.M.P.V.).
CURIEN		Minéralogie et cristallographie.	GUÉRIN	T Chimie (M.P.C.).
MOYSE	T	Physiol. vég. (Orsay).		
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).		
POSSOMPES	T	Zoologie.		
PULLMAN		Chimie théorique.		
TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.		

Secrétaire Général Ch. MONIER



Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Recherches Microanalytiques de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, sous la direction de M. C. Duval, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour m'avoir orientée vers ce sujet de recherche, pour m'avoir témoigné tant de chaleureuse compréhension et prodigué à tout moment tant de précieux conseils pour l'élaboration de cette thèse.

Je remercie M. le Professeur G. Chaudron, membre de l'Institut, de m'avoir fait le grand honneur de présider mon Jury et d'avoir suivi avec attention la progression de mon travail dont l'exécution a été tellement aidée par les moyens matériels qu'il a si généreusement mis à la disposition du Laboratoire.

Que M. le Professeur J. Wyart, membre de l'Institut, et M. le Professeur J. Bénard soient assurés de ma reconnaissance pour avoir aimablement accepté de lire mon mémoire et de faire partie de mon Jury.

Je remercie également M. J. Lecomte, membre de l'Institut, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, de m'avoir aimablement permis d'accéder à son Laboratoire aussi souvent que j'en ai eu besoin et de m'avoir conseillée.

Enfin, je n'aurai garde d'oublier de remercier mes camarades de Laboratoire, en particulier Mme Thérèse Dupuis, Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, dont les avis et les discussions amicales ont été pour moi infiniment précieux.

SUR QUELQUES RÉACTIONS ENTRE LE PEROXYDE DE SODIUM ET DIFFÉRENTS OXYDES A L'ÉTAT SOLIDE (*)

Par Mme MICHELINE VILTANGE

Le peroxyde de sodium, Na_2O_2 , plus communément appelé oxylythe, est utilisé depuis longtemps par les chimistes. Sa réactivité et son pouvoir oxydant l'ont rendu précieux pour l'attaque de certains oxydes naturels et de certains minerais, souvent en association avec le carbonate ou la soude caustique. Jusqu'à ces dernières années, son utilisation a été assez empirique. Aucune étude systématique des possibilités d'emploi général de cette substance, ni du parallélisme de son action avec celle de l'oxyde de sodium n'ont été faits. Bien peu d'auteurs se soucient de la nature des produits obtenus par le procédé qu'ils recommandent. Dès leur formation ceux-ci sont, en effet, destinés à être repris par l'eau ou un autre solvant pour doser quelques éléments. Seuls Rafter et Seelye ⁽¹⁾ ont utilisé les ressources offertes par la spectrographie par Rayons X pour mettre en évidence tout changement de structure cristalline survenu après chauffage et refroidissement du gâteau fritté.

Nous avons relevé dans la bibliographie :

I) les études par analyse thermique différentielle de Rafter et Seelye ⁽¹⁾ relatives à l'attaque des quartz, talc, rhodonite, béryl, rutile, garniérite, chromite et au dosage du titane dans l'ilménite, le ferro-titane, le rutile et les scories contenant du titane ;

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences-physiques et soutenue le 10 octobre 1960 devant la Commission d'examen.

⁽¹⁾ T. A. RAFTER, *The Analyst*, 1950, **75**, 485-492 ; T. A. RAFTER et F. T. SEELYE, *Nature*, 1950, **165**, 317.

II) le travail de Bunzet et Kolhmeyer ⁽²⁾ sur l'attaque du fer, du tungstène et du molybdène à température inférieure à 240° ;

III) l'étude de Yoshinaga Oka et Miyamoto ⁽³⁾ sur l'extraction des oxydes de niobium et de tantale par un mélange de peroxyde de sodium et de soude caustique ;

IV) les nombreuses publications enregistrées par l'Association Française de Normalisation (AFNOR) au sujet du dosage de l'aluminium, soufre, chrome, silicium, titane, fer et zirconium dans les minerais, alliages ou réfractaires ⁽⁴⁾ à ⁽¹²⁾.

En 1952, au Deuxième Congrès International des Réactions à l'État Solide, tenu à Göteborg, Duval et Lecomte ⁽¹³⁾ ont publié les résultats de plusieurs études de réactions à l'état solide. Ils ont suivi leur évolution par thermogravimétrie et identifié les produits des réactions par spectrographie d'absorption infra-rouge. Ils ont montré, en particulier, que le peroxyde de sodium réagissait sur le quartz de 315° à 500° et provoquait la formation d'orthosilicate de sodium Na_4SiO_4 .

Dans le même esprit, et à l'aide des mêmes techniques expérimentales, nous avons poursuivi leur travail. Nous avons étudié l'action du peroxyde de sodium sur les oxydes de chrome, molybdène, tungstène, uranium, vanadium, niobium, tantale, antimoine, bismuth et aluminium. Notre intention a été de déterminer le mécanisme et le rendement de ces réactions en fonction de la température et du rapport moléculaire peroxyde/oxyde, de rechercher la nature des produits formés et, accessoirement, d'étudier le rôle du carbonate de sodium, impureté permanente du peroxyde de sodium.

Les régions spectrales explorées ont été celles qui sont transparentes au sel gemme (de 665 à 1 650 cm^{-1} ou de 15 à 6 μ), au bromure de césium (300 à 700 cm^{-1} ou 30 à 15 μ) et, dans quelques cas, à l'iodure de césium (250 à 500 cm^{-1} ou 40 à 20 μ).

⁽²⁾ E. G. BUNZET et E. J. KOLHMEYER, *Z. anorg. Chem.*, 1947, **254**, 1-30.

⁽³⁾ YOSHINAGA OKA, MASATOSHI MIYAMOTO, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1949, **17**, 63-67.

⁽⁴⁾ NF A 06-105, Édit : Association Française de Normalisation.

⁽⁵⁾ PN A 06-215.

⁽⁶⁾ NF A 06-105.

⁽⁷⁾ NF A 06-114.

⁽⁸⁾ NF A 06-200 doc. 43.

⁽⁹⁾ NF A 06-202.

⁽¹⁰⁾ NF A 06-213.

⁽¹¹⁾ NF A 06-230.

⁽¹²⁾ B 49-400 doc. 66.

⁽¹³⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *International Symposium on the Reactivity of Solids*, Göthenburg, 1952, Part. I, 505.

Étude du comportement thermique du peroxyde de sodium.

Les impuretés renfermées en quantité appréciable dans le peroxyde de sodium commercial sont le carbonate de sodium et l'eau. Nous nous sommes inspirée de la méthode de Pregl ⁽¹⁴⁾ pour le microdosage du carbone dans les substances organiques et l'avons adaptée au dosage du carbonate dans le peroxyde. Nous décomposons le peroxyde par l'acide sulfurique et absorbions sur ascarite l'anhydride carbonique dégagé.

C'est ainsi que nous avons pu déterminer la variation de la teneur en carbonate de plusieurs échantillons de peroxyde en fonction de la température. Elle est de 1 p. 100 de carbonate par centaine de degrés, pour une élévation de la température de 300° par heure.

L'allure des courbes de thermolyse du peroxyde de sodium a déjà été décrite ⁽¹³⁾, p. 514). Nous ne ferons que la rappeler : de la température ordinaire à $140^{\circ} \pm 10^{\circ}$, le peroxyde absorbe de l'anhydride carbonique et de l'eau. Il perd celle-ci de 140° à $260^{\circ} \pm 10^{\circ}$. De $314^{\circ} \pm 4^{\circ}$ à $660^{\circ} \pm 40^{\circ}$, il se décompose avec libération d'oxygène. De 660° à 850° , l'oxyde de sodium résultant continue à se carbonater, une faible augmentation de poids apparaît généralement sur la courbe. Au-delà de 850° , le carbonate de sodium se décompose.



Fig. 1. — Courbe de chauffage du peroxyde de sodium.

Les calculs ont permis de déterminer la teneur initiale en eau et ont montré que, de 20° à 314° , le peroxyde ne contenait ni soude ni oxyde de sodium.

⁽¹⁴⁾ F. PREGL, *La microanalyse organique quantitative*, 1923, 15-78, Éd. Presses Universitaires de France.

CHAPITRE PREMIER

Réaction du peroxyde de sodium avec l'oxyde chromique.

Le peroxyde de sodium s'utilise couramment pour attaquer la chromite naturelle, les carbures de chrome et l'oxyde chromique Cr_2O_3 ⁽¹⁵⁾. Hedvall et Hillert ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ ont employé le peroxyde de baryum, Kittel et Hüttig ⁽¹⁹⁾ l'oxyde de zinc (il se forme, dans ce dernier cas, le chromite $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), Burdèse et Vasenin ⁽²⁰⁾ et ⁽²¹⁾ l'oxyde de calcium. Ce dernier identifie deux chromites $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ et $3 \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Nous avons utilisé de l'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , préparé par calcination entre 800° et 900° de l'hydroxyde bleu de chrome ⁽⁶⁶⁾.

A. — Thermogravimétrie.

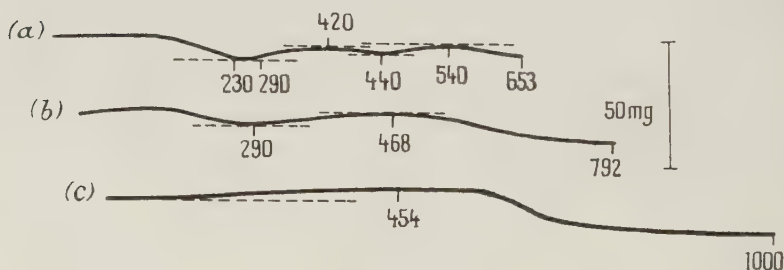


Fig. 2. — Courbes de chauffage de : a) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$;
b) $6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Réactions $x\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. — Le mélange perd de l'eau de $67 \pm 10^\circ$ (ou 133 ± 60) à $230 \pm 30^\circ$. Son poids reste sensiblement constant de 230 à $280 \pm 25^\circ$. De 280 à $420 \pm 20^\circ$, il augmente d'environ 3,8 p. 100 par rapport au poids d'oxyde initialement introduit.

⁽¹⁵⁾ C. DUVAL, *Traité de microanalyse minérale*, Éd. Presses Scientifiques internationales, 1955, Tome II, 195.

⁽¹⁶⁾ J. A. HEDVALL, *Z. anorg. Chem.*, 1916, **98**, 57.

⁽¹⁷⁾ J. A. HEDVALL, *Thèse de Doctorat*, Upsala, 1915.

⁽¹⁸⁾ J. A. HEDVALL et L. HILLERT, *K. Vet. Akad. Stockholm, Ark. kem.*, 1944, **19 A**, 14.

⁽¹⁹⁾ H. KITTEL et G. F. HÜTTIG, *Z. anorg. Chem.*, 1934, **217**, 194.

⁽²⁰⁾ A. BURDÈSE, *Atti accad. sci.*, Torino, Classe sci. fis. mat. e nat., 1951-1952, **86**, 314-323.

⁽²¹⁾ F. I. VASENIN, *Vsesoyuz. Nauch. Issledovatch. Inst. Tsement.*, 1937, n° 17, 40-51 ; F. I. VASENIN, *Zhur. Priklad. Khim.*, 1948, **21**, 429-433.

De 420 à $445 \pm 30^\circ$, il diminue de $0,5$ p. 100 d'après certaines courbes, tandis que d'autres présentent un méplat avant une seconde augmentation de poids de $1,5$ p. 100 entre 445 et $570 \pm 40^\circ$. A partir de 570° et jusqu'à 1000° , la perte est de $6,6$ p. 100. Lorsque le rapport moléculaire peroxyde/oxyde est supérieur à $6/1$, l'excès de peroxyde de sodium se dégage librement dès 420° .

Réaction $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. — Après un palier horizontal de la température ordinaire à 450° , nous enregistrons une perte de poids due au dégagement de l'anhydride carbonique. Elle est en partie compensée par une absorption d'oxygène de l'air.

B. — Analyse chimique.

Le chrome solubilisé à l'état de chromate de sodium a été dosé par gravimétrie sous forme de chromate de plomb ⁽²²⁾.

Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ à 750° en fonction du rapport moléculaire $x/1$.							
$x/1$	1,0	2,0	2,9	3,9	4,6	6,0	10
Rdt p. 100 . . .	41,1	82,7	90,5	93,4	97,4	97,0	100

Rendement de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$.								
$t^\circ \text{C}$	101	280°	311	402	517	626	791	1 000
Rdt p. 100 . . .	0,5	4,3	63,1	70,1	77,0	85,1	94,8	92,4

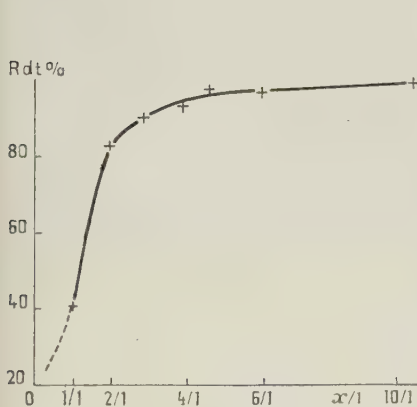


Fig. 3. — Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ en fonction de x .

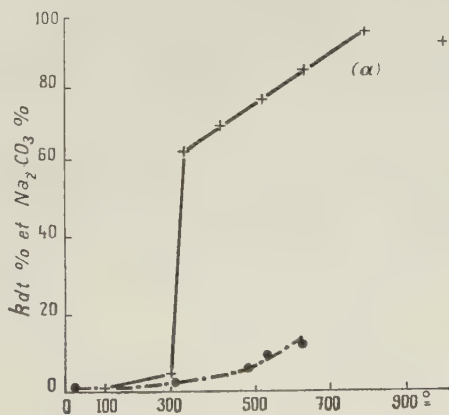


Fig. 3 bis. — Rendement de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ avec la température.

⁽²²⁾ W. GIBBS, Z. anal. Chem., 1873, 309.

C. — Spectrographie d'absorption infra-rouge.

Nous avons comparé les spectres des résidus des réactions à ceux de l'oxyde chromique, de l'anhydride chromique déjà connu ⁽²³⁾, du chromate neutre de sodium cristallisé ⁽²³⁾ à ⁽²⁵⁾, du bichromate de potassium et des chromites préparés par chauffage du bichromate de potassium en présence de chlorures métalliques ⁽²⁶⁾. Dans le tableau ci-contre, nous avons reporté les nombres d'onde des bandes d'absorption relevées sur les spectres enregistrés par nous.

D. — Interprétation des résultats.

a) **Présence de chromites de sodium.** — Il ne pourrait s'en former, en quantité appréciable, par réaction du peroxyde de sodium sur l'oxyde chromique, avec dégagement d'oxygène, qu'au-delà de 420°, ou par pyrolyse partielle du chromate de sodium, de 800° à 1 000°. Rüddorf et Bucker ⁽²⁷⁾ ont obtenu des chromites de sodium et d'argent par chauffage de quantités équimoléculaires de carbonate et d'oxyde chromique au rouge vif, mais en atmosphère non oxydante. Duval ⁽²⁶⁾ a montré également que les chromites de cadmium et de cobalt possédaient une bande d'absorption vers 450 et 521 cm^{-1} . Nous pourrions rapprocher ces nombres d'onde de ceux de 460-470 et 532 cm^{-1} que nous avons relevés. Ce serait en contradiction avec le fait que le spectre du résidu porté à 295° possède, tout comme les autres, la bande d'absorption de 470 cm^{-1} . Pour la même raison, la production de chromite par pyrolyse au-delà de 800° ne paraît pas possible. Dans les spectres que nous avons enregistrés, les bandes de 460-470 et 532 cm^{-1} sont des bandes de rotation gênée de l'eau captée au cours du refroidissement.

b) **Présence d'oxydes de chrome supérieurs.** — Divers oxydes peuvent apparaître par chauffage en milieu oxydant ou simplement au contact de l'air de l'oxyde chromique ⁽²⁸⁾. L'existence de l'oxyde CrO_2

⁽²³⁾ Mme T. DUPUIS, *C. R.*, 1958, **246**, 3332-3335.

⁽²⁴⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1947, **14**, 106.

⁽²⁵⁾ F. A. MILLER et C. H. WILKINS, *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 1258.

⁽²⁶⁾ C. DUVAL, *III^e Congrès International des réactions à l'état solide*, Madrid, 1956, 283-289.

⁽²⁷⁾ W. RÜDDORF et H. BUCKER, *Z. Naturforsch.*, 1954, **9 b**, 614-615.

⁽²⁸⁾ P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 1959, **15**, 203, Masson, éd.

	I	↑	I	x	x		eau	↑	x	I
1) Cr_2O_3 (x).				417 m	443 m		558 F		619-52 l, F f	
2) CrO_3 .						470 l, f				
3) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (I).	345 m		384 F			532 l, F				667 m
4) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ à 1000°.	330 f		390 l, aF	412 m		461 l, m	543 l, f			667 m
5) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (↑).		370 l, F						552 l, m		
6) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ à 295°.	351 tf		391 F	413 f	443 f	470 F	555 l, m		616 f	
7) à 400°.			394 F			475 m	560 l, m		616 f	
8) à 500°.						475 m				
9) à 980°.			384 F	412 f		461 l, F	541 l, f		616 f	
10) $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ à 380°.			386 F	415 af	443 af		561 F		619-67 aF f	
11) à 940°.	351 f					472 l, F			616 l, m	

	↑	↑	I	I	↑		I	↑
1)								
2)						910-946 f		
3)			824 m	861 F			893-912 F f	
4)			820 l, m	860 l, m			894-916 m f	
5)	758 aF	799 af			886-908 l, F af			924-49 l, tF
6)			827 m	860 F			898-919 F m	
7)			825 af	860 m			892-915 l, F	
8)			849 af	866 m			890 l, F	
9)			824 F	856 F			893-916 F f	
10)								
11)			818 l, F	858 l, F			893-918 l, F af	

n'est plus discutée ⁽²⁹⁾ à ⁽³⁴⁾. Michel et Bénard ⁽³¹⁾ ont montré que les mélanges du composé CrO_2 et de solutions solides d'oxygène dans l'oxyde chromique sont totalement réduits à 640° . Les oxydes autres que Cr_2O_3 , CrO_2 et CrO_3 sont des dérivés non stœchiométriques dont la composition varie entre $\text{CrO}_{1,7}$ et $\text{CrO}_{1,9}$ d'une part et $\text{CrO}_{2,2}$ et $\text{CrO}_{2,6}$ d'autre part ⁽²⁸⁾.

Nous connaissons le pourcentage d'oxyde chromique solubilisé à toute température, la teneur en carbonate des mélanges $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Il est possible de calculer à quoi correspondent les anomalies observées entre 280° et 570° . Nous avons trouvé que les 29,5 et 19,6 p. 100 d'oxyde chromique non transformé en chromate à 420° et 570° ont gagné respectivement $1,1 \pm 0,3$ et $2,2 \pm 0,2$ atome d'oxygène par molécule. L'oxyde chromique se transformerait sous l'action de l'air en des substances de formules voisines de $\text{CrO}_{2,0}$ et $\text{CrO}_{2,6}$.

c) **Présence de chromate neutre de sodium.** — Elle est décelée par l'analyse chimique et la spectrographie d'absorption infra-rouge. L'attaque de l'oxyde chromique par le peroxyde de sodium jusque vers 660° n'est pas accompagnée par un dégagement d'oxygène. A partir de 540° , le carbonate de sodium entre également en réaction. De 800° à $1\ 000^\circ$, nous observons bien une légère décomposition du chromate.

E. — Conclusion.

L'attaque de l'oxyde de chrome par le peroxyde de sodium provoque la formation de chromate neutre de sodium dans un large intervalle de température. De 280° à 420° , puis de 445° à 570° , l'oxyde chromique résiduel s'oxyde au contact de l'air en composés de la forme CrO_2 et $\text{CrO}_{2,6}$, leur nature réelle n'étant pas déterminée. Dans les conditions opératoires utilisées, l'existence de l'oxyde CrO_2 est concevable. Nous pouvons, toutefois, nous étonner un peu qu'il soit stable à des températures nettement supérieures à celles indiquées respectivement par Mmes Dominé-Bergès (300° à 400°) et Cabannes (350° à 410°) ⁽³⁵⁾. La présence de l'espèce $\text{CrO}_{2,6}$ est plus sujette à caution. Il est moins hasardeux de penser qu'il s'agit d'une solution solide. Il n'a jamais été signalé,

⁽²⁹⁾ W. MANCHOT et R. KRAUS, *Ber.*, 1906, **39**, 3512.

⁽³⁰⁾ L. BLANC et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1926, **182**, 386.

⁽³¹⁾ A. MICHEL et J. BÉNARD, *C. R.*, 1935, **200**, 1316.

⁽³²⁾ M^{me} M. DOMINÉ-BERGÈS, *C. R.*, 1949, **228**, 1435.

⁽³³⁾ R. S. SCHWARTZ, I. FANKUCHEN et R. WARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1676-1677.

⁽³⁴⁾ O. GLEMSE, U. HAUSCHILD et F. TRÜPEL, *Z. anorg. Chem.*, 1954, **277**, 113.

⁽³⁵⁾ M^{me} C. CABANNES, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1958.

à notre connaissance qu'un oxyde de chrome supérieur à l'oxyde CrO_2 se formât dans un tel domaine de température. On peut supposer que le comportement singulier du milieu est dû à ses propriétés oxydantes. Aucun élément de cette étude n'a indiqué la présence de perchromates.

CHAPITRE II

Réaction du peroxyde de sodium avec les anhydrides molybdique, tungstique et uranique.

I. — Réaction du peroxyde de sodium avec l'anhydride molybdique.

Les réactions d'un grand nombre d'oxydes et de carbonates métalliques avec cet anhydride sont connues ((²⁸), p. 662 et (³⁶)). Dans tous les cas, il se forme des molybdates neutres du type M_2MoO_4 . Les peroxydes de baryum et de sodium sont également utilisés par frittage vers 450° (³⁶) et (³⁷). L'anhydride molybdique employé a été préparé par chauffage de l'acide molybdique commercial. Aucun mélange peroxyde-anhydride n'a été porté à une température supérieure à 750° , afin d'éviter la sublimation d'une partie du molybdène (³⁸).

A. Thermogravimétrie. — Voir la figure 4 ci-après.

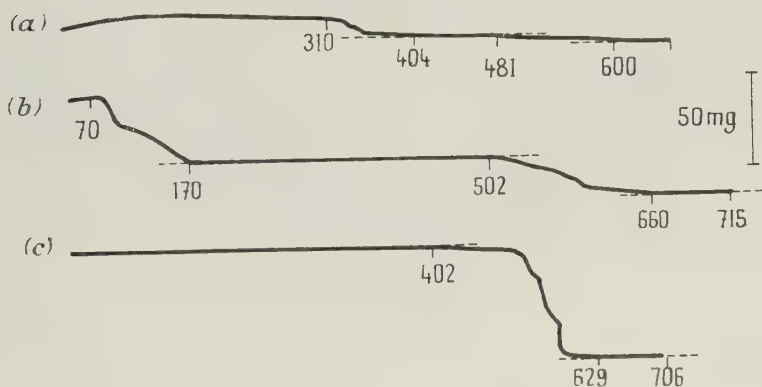


Fig. 4. — Courbes de chauffage de : a) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$; b) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$.

(³⁶) J. A. HEDVALL, *Einführung in die Festkörperchemie*, 1952.

(³⁷) G. CHARLOT et D. BÉZIER, *Analyse quantitative minérale*, 3^e édition, p. 594. Masson, éd.

(³⁸) Mme T. DUPUIS, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1954.

B. Analyse chimique. — L'anhydride molybdique solubilisé par le peroxyde a été dosé sous forme de molybdate d'oxine ⁽³⁹⁾.

Rendement de la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$ en fonction de la température.									
$t^\circ \text{C}$	76	149	165	308	363	490	529	605	745
p. 100 MoO_3 solub.		47,1	72,7	83,8	89,7	90,5	95,5	96,4	96,7
p. 100 MoO_3 solub. après broyage .	52,2	81,9		96,5			99,6		99,6
Teneur en carbonate du mélange $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$.									
$t^\circ \text{C}$	20	247	308	529	743				
Na_2CO_3 p. 100. .	0,8	6,4	8,0	12,8	0,4				
Rendement à 750° des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$.									
$x/1$	1/3	1/2	1/1	2/1	3/1	6/1	10/1		
Rdt p. 100 . . .	49,9	98,0	96,7	99,2	96,6	96,7	100,0		

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons comparé les spectres enregistrés à ceux de l'anhydride molybdique ⁽⁴⁰⁾, du molybdate neutre de sodium et de potassium ⁽⁴¹⁾ et ⁽²⁵⁾ déjà connus et à celui du bimolybdate de sodium préparé selon la méthode de Travers et Malaprade ⁽⁴²⁾ par chauffage d'une mole de carbonate et de deux d'anhydride. Voir le tableau des nombres d'onde ci-après.

D. Interprétation des résultats. — 1° Aux 86 p. 100 d'anhydride attaqué par le peroxyde à 320° devrait correspondre un dégagement théorique d'oxygène de 17 p. 100. Or, nous lisons sur les courbes de chauffage 9 ± 1 p. 100 (déduction faite de la perte d'eau) avant la perte brutale de 320° , puis $9,7 \pm 0,3$ p. 100 pendant celle-ci, au total 18,7 p. 100. La quantité d'anhydride attaqué par la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$ ne subit pas d'accroissement discontinu vers 320° . Le départ d'oxygène, si rapide, est donc un phénomène indépendant de la solubilisation. Au-delà de 320° , les calculs et les mesures s'accordent sensiblement pour expliquer la présence de molybdate neutre (86 p. 100 de l'anhydride initial), en accord avec les résultats de la spectrographie

⁽³⁹⁾ G. BANALESCU, *Z. anal. Chem.*, 1931, **83**, 4701.

⁽⁴⁰⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1953, **20**, 204.

⁽⁴¹⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *C. R.*, 1954, **239**, 249.

⁽⁴²⁾ A. TRAVERS et L. MALAPRADE, *Bull. Soc. chim.*, 1926, **39**, 1943.

	I	x	x	I	Eau	x	x	x	x
1) MoO_3 (x).		350 af	374 l,F			480 à 500 tl,tF			
2) K_2MoO_4 (I).	331 F			408 m					
3) Na_2MoO_4 . 2 H_2O (*).	326 F				462 l,m		546 F	592 af	632 m
4) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$ à 120 et 260°.		346 m	371 m		466 m		539 aF		635 m
5) à 400°.		352 f			460 m		545 F	596 f	632 m
6) à 750° (*).	318-32 F F	353 m			464 m		575 m		
7) 2 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{MoO}_3$.					456 tl		538 f	589 f	631 f
8) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{MoO}_3$.		360 aF		408 f	465 F		532 à 592 aF		
9) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 3 \text{MoO}_3$.					465 F		548 F		
10) Na_2CO_3 + 2 MoO_3 (↑) (*)		364 F		408 af	463 F		548 à 578 tF		

(*) Spectres enregistrés sur spectrographe à double faisceau.

	↑	x	I	↑	↑	↑	x	I	↑	↑	↑	x
1)		824 tf					871 F					998 F
2)			812-24-30-58 af F F F					900-06 m m				
3)			812-24-30-58 af tF F F					900-06 m m				
4)			826 856 F F					900 m				997 f
5)			812-22-33-61 f tF tF F					900-06 m m				
6)	780		810-19-28-56 f F F tF					898-903 m af	926 f	941 f		997 f
7)			806-19-28-56 f F F tF					898-903 m af				
8)	779 aF			816 af	824 m	862 m	870 m		904 m	920 m	940 m	
9)	780 aF				827 aF	864 m	881 m		904 m	923 m	942 m	
10)	781 F			809 af	820 af	862 m	879 m		905 m	921 m	942 m	

d'absorption infra-rouge. Avant 320°, nous devons admettre l'existence simultanée de molybdate neutre (44 p. 100 comptés en anhydride) et d'une autre espèce chimique (42 p. 100) plus riche en oxygène. La perte

gazeuse de 9,7 p. 100, au moment de la décomposition de ce corps correspond à un dégagement de 1,1 atome d'oxygène pour chaque mole d'anhydride ainsi combiné.

Nous avons dosé par volumétrie au sulfate ferreux-bichromate l'oxygène actif présent à 80°, après solubilisation par l'eau et destruction de toute trace de peroxyde de sodium par un cristal de sulfate de cuivre. Les 19 p. 100 d'anhydride attaqué à cette température, sans perte d'oxygène, retiennent bien $1,1 \pm 0,1$ atome d'oxygène supplémentaire. Lorsque le peroxyde de sodium a un grain plus fin, la décomposition brutale s'amorce à 70°. De 170° à 500°, le poids est sensiblement constant et le rendement est plus important aux basses températures.

Quelle est la nature du composé peroxygéné ? Peroxyde, persel ou composé d'addition de molécules de peroxyde de sodium sur les molécules d'anhydride molybdique ?



L'essai de Riesenfeld à l'iodure de potassium ⁽⁴³⁾ a montré qu'il se comportait comme l'eau oxygénée. La formule est du type (III): $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_3$. C'est un oxyde double dont la température de décomposition est sensiblement la même que celle du peroxyde de sodium. Le fait que les spectres n'indiquent la présence d'aucune bande propre renforce cette hypothèse. Si le composé était un persel, nous devrions attendre, en particulier, une bande caractéristique de la liaison — O — O — vers 870 cm^{-1} , comme c'est le cas pour le persulfate de potassium.

2° De 320° à 505°, 5 p. 100 de l'anhydride molybdique réagissent encore sur ce qui reste de peroxyde de sodium. Le dégagement minime d'oxygène (1,6 p. 100) est en partie masqué par une augmentation de poids due à la carbonatation.

3° De 505° à 600°, 12 p. 100 de carbonate réagissent sur 6 à 7 p. 100 d'oxyde seulement. Il se forme un mélange de molybdate neutre et de bimolybdate.

II. — Réaction du peroxyde de sodium avec l'anhydride tungstique.

Carrière, Guiter et Giacomini ⁽⁴⁴⁾ ont obtenu des tungstates normaux par chauffage des carbonates de sodium ou de potassium avec l'anhydride tungstique dans les rapports moléculaires respectifs 1,5 à 5 et 1,2 à 4. Lorsque ceux-ci sont égaux à 1/1,3 ou 1/2, il y a formation de

⁽⁴³⁾ E. H. RIESENFELD et W. MAU, *Ber. d. chem. Gesells.*, 1911, **44**, 3589-3595 ; E. H. RIESENFELD et B. REINHOLD, *Ibidem*, 1909, **42**, 2977-2981, 4377-4383.

⁽⁴⁴⁾ E. CARRIÈRE, H. GUITER et R. GIACOMINI, *Bull. Soc. chim.*, 1943, **40**, 587-588.

bitungstates. Nous avons employé de l'anhydride tungstique commercial. Nous résumerons les résultats qui sont fort ressemblants aux précédents.

A. **Thermogravimétrie.** — Voir la figure 5 ci-après.

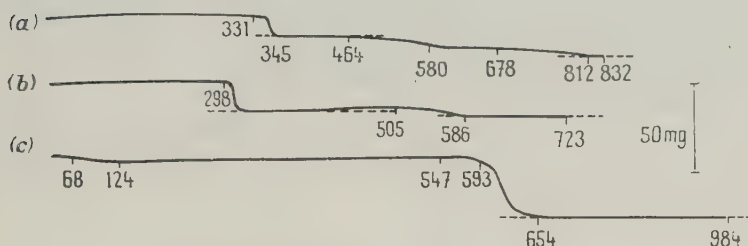


Fig. 5. — Courbes de chauffage de : a) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$; b) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{WO}_3$; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3$.

B. **Analyse chimique.** — Les tungstates de sodium obtenus par ces réactions sont dosés par gravimétrie sous forme de paratungstate purpurécobaltique ⁽⁴⁵⁾.

Rendement de la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$ en fonction de la température.

$t^\circ \text{C}$	20	62	155	283	300	365	458	524
Rdt p. 100	0	21,4	32,0	48,9	59,7	66,2	68,4	68,6
$t^\circ \text{C}$	600	706	748	832				
Rdt p. 100	69,4	74,6	84,8	87,0				

Teneur en carbonate du mélange $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$.

$t^\circ \text{C}$	20	90	211	460	548	633
Rdt p. 100	1,3	1,5	5,5	12,0	12,0	6,5

Rendement à 750° des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$.

$x/1$	1/4	1/2	1/1	3/1	4/1	6/1	10/1
Rdt p. 100	0	4,9	74,6	83,8	90,0	91,6	89,5

C. **Spectrographie d'absorption infra-rouge.** — Nous avons comparé les nombres d'onde des bandes d'absorption infra-rouge apparues à celles de l'anhydride tungstique ⁽⁴⁵⁾, du tungstate de potassium ⁽⁴⁵⁾, du tungstate normal de sodium ⁽⁴⁵⁾ et du bitungstate de sodium obtenu

⁽⁴⁵⁾ M^{me} T. DUPUIS, *Mikrochimica Acta*, 1955, 4, 851-858.

par traitement d'une solution de tungstate normal par l'acide acétique (⁴⁶). Voir le tableau page suivante.

D. Interprétation des résultats. — a) A 330°, 61 p. 100 de l'oxyde sont transformés : 13,6 p. 100 en tungstate normal Na_2WO_4 (dégagement de 3 p. 100 d'oxygène lu) et 47,4 p. 100 en oxyde double $1,2 \text{ Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_3$ (dégagement ultérieur de 9 p. 100). Le dosage volumétrique indique la valeur $1,4 \pm 0,2$ p. 100.

b) De 437° à 545°, l'excédent de peroxyde de sodium se décompose (25 p. 100).

c) Au-delà de 636°, 17 p. 100 d'anhydride tungstique sont transformés par le carbonate en tungstate normal et bitungstate (dégagement de 6,1 p. 100).

III. — Réaction du peroxyde de sodium avec les oxydes d'uranium.

Mixter chauffe les oxydes UO_3 et U_3O_8 avec le peroxyde de sodium solide dans une bombe calorimétrique. L'uranate repris par l'eau se transforme en peruranate sous l'action d'un excès de peroxyde (⁴⁷). Warf (⁴⁸) et Kraus (⁴⁹) reconnaissent également la présence de peruranate par dissolution partielle des oxydes UO_3 et UO_2 dans l'eau contenant 5 p. 100 de peroxyde de sodium à 45°. Nous avons eu à notre disposition les deux oxydes UO_3 et U_3O_8 préparés par chauffage vers 600° et 850° d'un précipité d'uranate d'ammonium (⁵⁰) (⁶⁷).

A. Thermogravimétrie (Voir la figure 6 ci-après).

B. Analyse chimique. — Nous avons dosé l'anhydride uranique attaqué de la façon suivante : après lavage à l'eau, dissolution de l'uranate dans une solution d'hydrogénocarbonate, réduction à 800° de l'oxyde UO_3 en oxyde U_3O_8 , attaque du résidu éventuel d'uranate par l'acide chlorhydrique à 2 p. 100, et enfin, précipitation de l'uranium en oxinate (⁵¹).

(⁴⁶) A. LEFORT, *C. R.*, 1876, 1182 et *ibidem*, 1881, 92, 1461.

(⁴⁷) W. G. MIXTER, *Am. J. Sci.*, 1912, 34, 155 et *Z. anorg. Chem.*, 1912, 78, 237.

(⁴⁸) L. WARF, Report CC 1194, 9 décembre 1943, d'après G. T. SEABORG et J. J. KATZ, *The Actinide Elements*, 1954.

(⁴⁹) C. A. KRAUS, Report A-1906, 29 juillet 1944, d'après *ibidem*.

(⁵⁰) E. F. KERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1901, 23, 685.

(⁵¹) F. HECHT et J. DONAU, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Springer éd., 1940, 205.

	I	x	I	e	e	e	x	e
1) WO_3 (x).		374 f					626 f	
2) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.	311-20-31 m			450 l,F	542 F	597 m		635 l,m
3) K_2WO_4 (I) (*).	316 m	334 m	431 f					
4) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$ à 70° , 200° , 595° .		365 f		460 F	550 F		622 f	
5) à 800° (*).		330 tF		456 l,F				617 aF
6) $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{WO}_3$.				464 F	543 tF			623 aF
7) $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2$ à 4WO_3 .		361 tF		455 tF				625 tF
8) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3$.					545 F			616 tF

(*) Spectres enregistrés sur spectrographe à double faisceau.

	x	↓	x	I	↓	x	↓	↓	x	I	↓
1)	770 l,f		820 l,f			870 l,f			920 f		
2)				816-32-56 f tF m						930 f	
3)				810-32-56 m F m						928 af	
4)	772			808-37-56 f tF m						936 af	
5)	778			814-35-56 f tF af	876 f			918 f		932 f	960 f
6)				813-39-56 f F m						930 f	
7)	779 l,m	826 l,m			870 f		885 aF	913 f			959 m
8)				835 l,F				915 f			

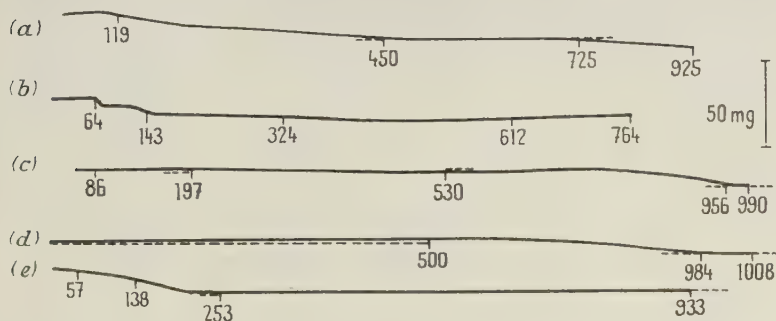


Fig. 6. — Courbes de chauffage de : a) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$; b) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$; c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{UO}_3$; d) $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$; e) Perurate de sodium.

Rendement de la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$.									
1°C.	100	200	350	437	555	650	800	900	1 000
Rdt p. 100.	42,0	74,5	78,8	78,1	81,1	80,0	82,3	80,7	82,4

Rendement des réactions $x \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$, à 800° .			
x	1	2	4
Rdt p. 100.	82,3	93,0	100,0

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — En dehors du spectre de l'anhydride uranique, nous n'avons eu aucun autre spectre auquel nous référer ⁽⁶³⁾.

D. Interprétation des résultats. — Nous n'observons pas de diminution de poids vers 300° . Cependant, les quantités d'oxygène réellement dégagé sont bien inférieures aux quantités théoriques pour la

	I		I	e	e		I	c		c	x
$\text{UO}_3 (x)$.											915 l,m
U_3O_8 .											
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$ à 100° .							819 af	860 af			
à 800° - 900° .				458 tf	557 m		824 à 830 l,m m			904 f	
à 800° - 900° (*).	323 tf		402 tf	460 f	557 m		839 aF				
$x \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$.								866 m		903 f	
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{UO}_3$.				458 l,m	559 aF		830 m	867 m		903 f	
$3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{U}_3\text{O}_8$.	342			456 l,F	561 af		830 tl'	864 f		912 f	
$3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$.				461 l,F	555 af		830 tF				
Peroxyde d'uranium.		364 l,m				600 f			861 tf		909 l,f
Peruranate de sodium.									876 tf.		894 F
<i>Id.</i> calciné.	334			430 l,m	557 F		851 l,m				

(*) Cuve faite en caisson étanche et spectre enregistré sur spectrographe à double faisceau ; e : eau ; c : carbonate.

formation exclusive de méta-uranate Na_2UO_4 : 1 p. 100 au lieu de 8,4 p. 100 à 100° , 7 p. 100 à 200° au lieu de 14,9 p. 100. La volumétrie indique la formule $x \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_3$ avec x égal à $1,1 \pm 0,2$. Coninck ⁽⁵²⁾ et Aloy ⁽⁵³⁾ ont, eux, étudié des peruranates de la forme $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{UO}_4$. Ceux de Fairley ⁽⁵⁴⁾ sont détruits lentement par la chaleur jusqu'à 250° . L'uranate obtenu par nous est un méta-uranate. Il en est de même de celui qui provient de la calcination d'un peruranate, lui-même préparé par voie aqueuse. Nous avons en effet comparé les nombres d'onde des bandes d'absorption du corps desséché à celles des chromates, molybdates et tungstates anhydres et nous avons trouvé une grande analogie.

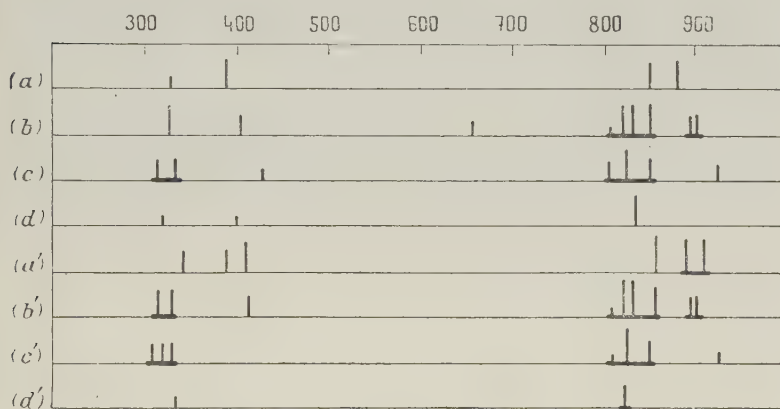


Fig. 7. — Bandes d'absorption de : a) Na_2CrO_4 ; b) K_2MoO_4 ; c) K_2WO_4 ; d) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$ (cuvette faite en caisson) ; a') $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; b') $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; c') $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; d') $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_3$ (cuvette faite hors du caisson).

Dans le cas d'un groupement pyramidal régulier du type XO_4 , les fréquences ν_1 et ν_4 sont permises en Raman et interdites en absorption infra-rouge, à moins qu'il ne faille tenir compte d'une vibration d'ensemble du réseau ou d'une duplication de la molécule.

⁽⁵²⁾ O. DE CONINCK, *C. R.*, 1909, **148**, 1769.

⁽⁵³⁾ J. ALOY, *Bull. Soc. chim.*, 1903, **29**, 292.

⁽⁵⁴⁾ T. FAIRLEY, *J. Chem. Soc.*, 1877, **31**, 134.

CHAPITRE III

Réaction du peroxyde de sodium avec les anhydrides vanadique, niobique et tantalique.

I. — Réaction du peroxyde de sodium avec l'anhydride vanadique.

Carrière et Guiter ⁽⁵⁵⁾ ont chauffé l'anhydride vanadique dans les carbonates et sulfures alcalins fondus. Dans le cas des carbonates, ils obtiennent des orthovanadates de potassium, sodium et lithium, des pyrovanadates de potassium, césium et rubidium et les vanadates suivants : $5 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{ Li}_2\text{O}$, $3 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot 2 (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$. Nous avons utilisé de l'anhydride vanadique commercial ou préparé par calcination à 500° du métavanadate d'ammonium commercial ⁽⁷⁰⁾.

A. Thermogravimétrie.



Fig. 8. — Courbes de chauffage de : a) $3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$; b) $3 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{eau}$; c) $5 \text{ Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$; d) $3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.

⁽⁵⁵⁾ E. CARRIÈRE et H. GUITER, *C. R.*, 1937, 204, 1339.

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. . .										1085
$\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$. . .										860-872-895-
$\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$. . .	371	391	408	726-748	812-825-841-855-871-891-					-917
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. . .	367-76		402	758-799	886-892-903-908-924-949-					-915
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. . .	364		408	781-809	862-879-					-964
$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. . .	361			779-826	870-885					905-921-942
										913 959

	$\updownarrow$	$x \updownarrow$	$\uparrow$	e	e	e	e	e
1) $\text{V}_2\text{O}_5 (x)$.		380 l,f			470 l,F			
2) $\text{NaVO}_3 (\updownarrow) (*)$.	334 aF	374 m			470 m			655 l,F
3) $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 (\uparrow) (*)$.			350-71-94-408 m F aF af				561 F	
4) $\text{Ag}_3\text{VO}_4 (\text{I}) (*)$.						505 l,f		
5) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$.		375			475		537	
6) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 (200^\circ)$.				463				594
7) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 (340^\circ)$.				458			526	
8) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 (800^\circ) (**)$.	338	378		458	478			631 650
9) $6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$.				458			558	
10) $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$.				466			532	

(*) Spectres enregistrés sur spectrographe à double faisceau.

(**) Cuve faite en caisson étanche, et spectre enregistré sur spectrographe à double faisceau.

	$\uparrow$	x	I	$\updownarrow$	$\uparrow$	I	$\uparrow$	$\updownarrow$
1)		830 l,f						
2)				838 F				888-911-30-43-61 af af F
3)	726-48 F				812-25-41-55 F F		871-91-915 F F	
4)			823 aF			863 aF		
5)				845				912- -40-62
6)			800			830-881		
7)			825			863-886		
8)			827			863-887		912- -43-62
9)			829			853		
10)			823			863-876		918- -38-70

B. Analyse chimique. — Les quantités d'oxyde de vanadium attaqué ont été dosées sous forme de métavanadate d'argent entre pH 4,3 et 5 ⁽⁵⁵⁾ et par volumétrie au sel de Mohr. Voir tableau page suivante.

Rendement de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$.									
$t^\circ \text{C}$	20	85	200	310	350	400	500	780	900
Rdt p. 100 (volumétrie)	0	190	185	90,2					
Rdt p. 100 (gravimétrie)	0	69,5	79,1	85,6	85,7	85,9	88,2	91,7	91,4
Na_2CO_3 p. 100	0,4	2,6	3,7	11,3		13,9			

Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ à 900° .					
$x/1$	1/1	3/1	4/1	6/1	
Rdt p. 100	85,1	91,4	93,4	100,0	

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons comparé les spectres des résidus de chauffage à ceux des méta et orthovanadate commerciaux ⁽²⁵⁾ et à celui des pyrovanadates de baryum ⁽¹⁷⁾, de sodium et de calcium. Le spectre du pyrovanadate de baryum présente beaucoup d'analogies avec celui du pyrophosphate de sodium et surtout avec ceux des bichromate, bimolybdate et bitungstate identifiés plus haut.

D. Interprétation des résultats de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$. — A 307° , 38 p. 100 de l'anhydride vanadique se trouvent à l'état d'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 , 47 p. 100 sont oxydés en oxyde double $x \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ avec x égal à $1,8 \pm 0,1$ (valeur indiquée à partir des courbes de chauffage). Les deux résultats encadrent la formule $2 \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. A partir de 440° , il se forme simultanément du méta et de l'orthovanadate sous l'action du carbonate. A aucune température, nous n'avons constaté la présence de pyrovanadate.

II. — Réaction du peroxyde avec les anhydrides niobique et tantalique.

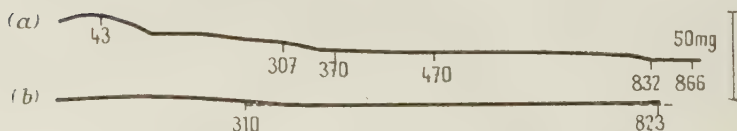


Fig. 9. — Courbes de chauffage de : a) $6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$;
b) $6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$.

Nous avons identifié les composés formés par comparaison avec les spectres des vanadates. Ce sont des orthoniobiate et orthotantalate.

	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
Na_3VO_4	(345)	505	863	823
$6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	421	518	862-881	833 à 837
$6 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	398	510 à 538	868-883	830 à 840

Le nombre d'onde 345 du vanadate a seulement été relevé sur le spectre de Raman par Siebert ⁽⁵⁶⁾. Last a montré que le spectre du métaniobiate de sodium orthorhombique est semblable à celui du titanate de baryum BaTiO_3 du type pérovskite : 340 et 495 cm^{-1} , avec dédoublement possible des bandes. Le spectre du titanate est lui-même comparable à celui du métavanadate : 334 et 470 cm^{-1} , tout au moins dans la région spectrale explorée ⁽⁵⁷⁾.

CHAPITRE IV

Réaction du peroxyde de sodium avec les oxydes d'antimoine et de bismuth.

I. — Réaction du peroxyde de sodium avec les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .

Nous avons utilisé de l'anhydride antimonieux commercial ⁽⁶⁷⁾, du tétroxyde préparé par chauffage à plus de 780° du précédent et de l'oxyde pentavalent obtenu en maintenant à 280° pendant 2 heures de l'acide antimonique.

A. Thermogravimétrie (cf. fig. 10).

Nous n'avons pu trouver une méthode de séparation des produits sodiques formés à partir des oxydes d'antimoine.

B. Spectrographie d'absorption infra-rouge. Les spectres de référence sont ceux des anhydrides antimonieux ⁽²⁵⁾ ⁽⁵⁸⁾ ⁽⁵⁹⁾ et antimonique ⁽²⁵⁾, du méta et du pyroantimoniote de sodium ⁽³⁸⁾.

⁽⁵⁶⁾ H. SIEBERT, *Z. anorg. all. Chem.*, 1954, **275**, 225-240.

⁽⁵⁷⁾ J. T. LAST, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 255.

⁽⁵⁸⁾ O. BORGÉN et J. KROGH-MOE, *Acta Chem. scand.*, 1956, **10**, 267-277.

⁽⁵⁹⁾ M. PARODI, *Thèse de Doctorat*, 1938, 108, Hermann éd.

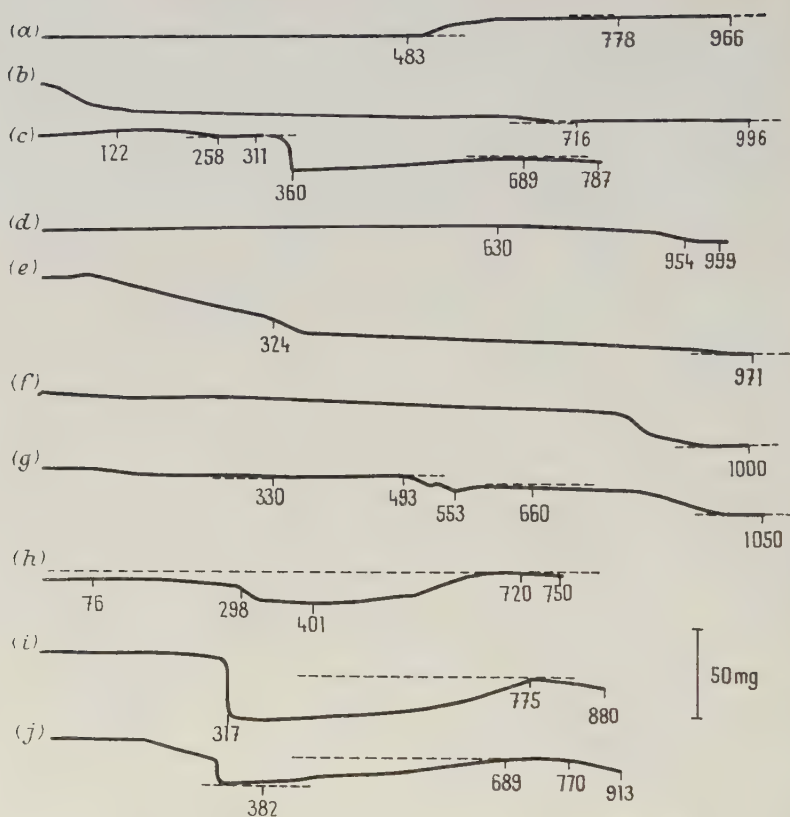


Fig. 10. — Courbes de chauffage de : a) Sb_2O_3 ; b) acide antimonique; c) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$; d) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_4$; e) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$; f) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$; g) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$; h) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$; i) $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$; j) $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$.

	X	↑	c	↑	↑	Λ	I	↑	I	I	↑	I
1) Sb_2O_3 (Λ).						950 f						
2) Sb_2O_4 (x).												
3) Sb_2O_5 .												
4) NaSbO_3 (I).							967 m		1 015 m	1 031 m		1 129 m
5) $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (↑).		820 l,m		911 af	936 af			1 003 af			1 117 af	
6) NaAsO_2 (X).	800-34-57 tf m af											
$\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$:												
7) à 390° (A).	824-35-58			900-03	937			997				
8) à 390° (B).			868	903								
9) à 750°.			883				975		1 014	1 034		1 120
10) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$.			860	905						1 032		1 116
11) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$.			865				967					

C. Interprétation des résultats. — L'anhydride antimonieux s'oxyde au contact de l'air, de 480° à 780° en tétroxyde. L'anhydride antimonique est réduit lentement en tétroxyde dès le début du chauffage jusqu'à 720°.

Les trois réactions carbonate de sodium + oxydes d'antimoine suivent le même processus : passage préalable de l'oxyde en tétroxyde, puis formation de méta-antimoniate de sodium, par action du carbonate et de l'air sur cet oxyde.

Réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_4$. — De 310° à 360°, il se forme un mélange de méta-antimonite et de méta-antimonite (dont le spectre ressemble à celui du méta-arsénite de sodium). De 360° à 690°, le méta-antimonite s'oxyde en méta-antimoniate.

Réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$. — De 60° à 335° $\pm$ 30°, nous observons la présence de méta-antimonite qui s'oxyde ultérieurement au contact de l'air, de 486° $\pm$ 10° à 710° $\pm$ 10°, sans doute en pyro-antimoniate puis en méta-antimoniate. De son côté, l'oxyde non attaqué passe à l'état de tétroxyde.

Réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$. — Le terme de la réaction est également le méta-antimoniate.

	I	x	x, v	X	I	↑	X	I	v, x	e	↑	X	I	x	x	X	Λ	Λ
1)			443 l, F						538 m								690 F	740 tF
2)		359 l, m	440 F						526 f					597 aF	640 aF			
3)			452 l, F							549 m								
4)	328 F				475 l, F			522 tF					586 F					
5)						502 tF					557 tF							
6)				462 m			510 f					571 m				690 l, f		
7)				453								586				684		740
8)	328				475			543							647			
9)	331		441		460			518					580		642		714	744
10)	340	356	438		460			515					580		633			743
11)	328				465			521					580					

II. — Réaction du peroxyde de sodium avec l'oxyde de bismuth.

Par chauffage de l'oxyde Bi_2O_3 avec des composés alcalins, il se forme des méta ou orthobismuthates. C'est du moins ce que l'on s'accorde en général à reconnaître ⁽⁶⁰⁾.

A. Thermogravimétrie.

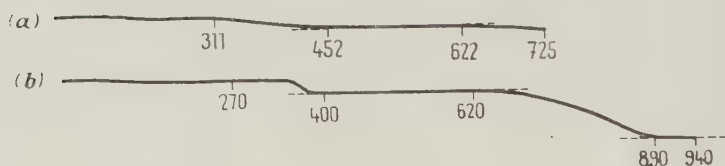


Fig. 11. — Courbes de chauffage de : a) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$; b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$.

B. Analyse chimique. — Nous avons attaqué les résidus des réactions par une solution manganreuse en milieu sulfurique et nous avons dosé volumétriquement le permanganate formé.

Rendement de la réaction $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$.						
$^{\circ}\text{C}$	20	328	408	550	720	880
Rdt p. 100	0	0,6	71,1	22,4	12,4	0
Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ à 720° .						
$x/1$	1/1	2/1	3/1	4/1	6/1	10/1
Rdt p. 100	0,9	6,9	12,4	47,9	62,1	63,5

⁽⁶⁰⁾ E. ZINTL et K. SCHEINER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1940, **245**, 32-34.

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge.

	x	x	eau	ρ	e	Carbonate
Bi_2O_3 .			440 l,m			
Bi_2O_5 (x).	276 m	336 m	470 m			
Bismuthate à 20°.	276 af	330 af	460 m			877 af
Bismuthate à 245°.	278 f		432 m			877 af
Bismuthate à 810°.			460 m			846 tf
$3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ à 400°.	275 af		430 m	501 m	543 af	865 m
$3 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3$ à 800°.			480 l,F			880 af

D. **Interprétation des résultats.** — Le composé formé entre 305° et 430° $\pm$ 30°, le bismuthate commercial conservé à la température ordinaire ou chauffé à 245° et l'oxyde pentavalent ont en commun une seule bande à 276 cm^{-1} . Ce doit être, soit l'oxyde Bi_2O_5 lui-même, soit un oxyde double du type $x \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_5$. De 400° à 900°, il se décompose en oxyde trivalent.

CHAPITRE V

Réaction du peroxyde de sodium avec l'alumine.

Nous avons utilisé de l'alumine commerciale que nous avons calcinée à 800° ou 900° (70).

A. **Thermogravimétrie** (Voir figure 12 ci-après).

B. **Analyse chimique.** — Nous avons attaqué le résidu par l'acide chlorhydrique 1,25 N et avons dosé l'aluminium passé en solution par l'acide éthylènediamine tétracétique en présence d'acide salicylique (61).

(61) G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, Bd. 45, Enke Verlag, Stuttgart, 1955, p. 74.

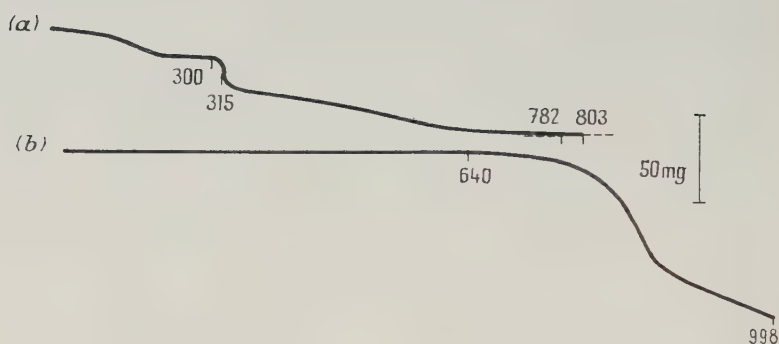


Fig. 12. — Courbes de chauffage de : a) $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

Rendement de la réaction $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.								
$t^\circ \text{C}$	110	200	302	400	498	630	730	800
Rdt p. 100 . .	0	0	0	47,4	57,1	56,2	60,4	64,7

Rendement des réactions $x \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à 730° .			
$x/1$	1/1	2/1	4/1
Rdt p. 100 . .	60,4	80,0	100,1

C. Spectrographie d'absorption infra-rouge. — Nous avons comparé les spectres à ceux de l'alumine ⁽³⁵⁾ et ⁽⁵⁹⁾ et des métaborates ⁽⁶²⁾, puisque les éléments bore et aluminium sont d'assez proche parenté chimique. Duval et Lecomte ont montré que les métaborates de plomb et de baryum, de préparation récente, n'étaient pas des monomères, mais se représentaient par un radical de la forme $(\text{BO}_2)_n$ avec n égal à 2 ou 3. Les mêmes corps, de préparation beaucoup plus ancienne, étaient tels que n était bien supérieur à 2 ou 3. Ils devaient avoir une structure en chaîne. Le métaborate de sodium dont ils disposaient avait une structure mixte.

D. Interprétation des résultats. — La perte de poids rapide de 326° pourrait laisser supposer qu'un composé peroxygéné se décompose. Le dosage au sulfate ferreux-bichromate témoigne de l'absence d'une telle substance à 200° et 300° . Contrairement à ce que nous avons constaté pour l'attaque des oxydes de molybdène, tungstène et vanadium,

⁽⁶²⁾ C. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim.*, 1952, **19**, 101.

cette perte est liée à une variation importante de la valeur du rendement de la réaction et n'est pas précédée par une première perte d'oxygène. L'attaque de l'alumine ne débute que vers 310° et se ralentit entre 500° et 650° . Au-delà, le carbonate réagit sur l'alumine. Entre 500° et 650° , la stabilisation du rendement est dissimulée, sur les courbes de chauffage, par la décomposition de l'excès de peroxyde de sodium.

Les spectres des produits des réactions ne subissent de modification ni avec la température d'arrêt de chauffage (400° ou 700°), ni avec le temps. Ils n'ont pas de bandes d'absorption de nombres d'onde comparables à ceux des métaborates très polymérisés, vers 930 et 1390 cm^{-1} . Par contre, ils possèdent les bandes fortes caractéristiques, ainsi que quelques autres, de plus faible intensité, des métaborates peu polymérisés.

	x	x	e	n	e	n	e	e
1) Al_2O_3 (x).	364 f	419 à 24 aF	455 m		501-61 tl,F			
2) NaBO_2 (n, ν) mixte.			457 tF	492 f		521 f	567 af	601 af
3) $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ (ν) vieilli.			464 l,m			527 l,m		
4) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à 400°			456 m			517 l,f	551 af	604 m
5) à 700° .	364 l,F	412 m	448 m		506 tF		543 aF	
6) $2\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.	367 l,F	430 l,F	454 tF				552 F	610 F
7) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.	360 l,F	419 F	457 F		517 aF		561 m	620 m

	n	n	c	ν	ν	n	ν	n	n	ν	ν	n	ν
1)													
2)	825 m	862 m		935 tF		1 003-33 af		1 131 tl,m	1 179 tf		1 250 F	1 312 aF	1 388 aF
3)		836 f		930 l,F			1 070 l,f			1 246 f			1 400 l,aF
4)	813 f		868 aF		968 m	1 024 F			1 160 f			1 308 f	
5) 743 l,F	829 l,f		866 m			1 024 m						1 302 af	
6) 758 l,m		829-860-877 tl,tF				1 011 F			1 161 f				
7)		825- tl,F	-880										

L'attaque de l'alumine est certainement une des plus simples que nous ayons étudiées. Seules, deux réactions ont lieu : l'une dès la tempéra-

ture de décomposition du peroxyde de sodium, entre celui-ci et l'alumine, l'autre, à plus haute température, entre le carbonate de sodium et l'oxyde résiduel. Un seul produit se forme, c'est l'aluminate $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n$ avec n égal à 2 ou 3.

CONCLUSION

Nous avons adapté à notre étude une méthode de dosage par absorption du carbonate contenu dans le peroxyde de sodium. Cela nous a permis de connaître la composition du peroxyde de sodium à toute température, de suivre quantitativement l'évolution chimique des mélanges peroxyde-oxyde et, en particulier, d'expliquer certaines contradictions apparentes existant entre l'allure des courbes de chauffage et les résultats de quelques dosages. Nous avons parfois observé, en effet, que le poids du mélange paraissait être constant tandis que la quantité d'oxyde attaqué augmentait encore : la perte de poids due à la poursuite de la réaction était en réalité compensée par l'absorption d'anhydride carbonique.

L'association des trois méthodes, thermogravimétrie, analyse chimique et spectrographie d'absorption infra-rouge a permis de tirer au clair le mécanisme des réactions. Nous pouvons ajouter maintenant quelques précisions :

1° La formation d'un composé sodique de même valence que l'oxyde attaqué a lieu dans un large domaine de température, dès 50°, pour l'antimonite de sodium, 70°-80° pour les molybdate, tungstate et uranate de sodium. Seule l'alumine doit attendre 326° pour être attaquée. La réaction se termine à 450°-500°, au moment où le peroxyde de sodium se décompose trop rapidement pour se combiner à l'oxyde.

2° Lorsque le peroxyde de sodium joue le rôle d'un oxydant, trois cas sont à envisager :

a) il conduit à la formation d'un composé sodique, dans un grand intervalle de température, 60° à 660°, pour le chromate de sodium ;

b) il s'associe aux oxydes MeO_n dès le début du chauffage pour former des composés d'addition $x \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MeO}_n$. Ces espèces chimiques sont décomposées dès 310°-330° ;

c) il conduit à un oxyde supérieur dès la température de décomposition du peroxyde de sodium seul : 305°, pour l'oxyde de bismuth.

3° L'intervention de l'oxygène de l'air a lieu à température assez élevée : 405° pour l'oxydation de l'anhydride antimonieux en tétroxyde d'antimoine et de l'antimonite en antimoniate de sodium, de 280° à 420°, puis de 445° à 570° pour l'oxydation de l'anhydride chromique en oxydes supérieurs CrO_2 et $\text{CrO}_{2,6}$.

Dans le cas de l'attaque de l'alumine et de l'oxyde de bismuth trivalent, nous n'avons observé qu'un seul mécanisme : la production d'aluminate de sodium peu polymérisé, d'une part, d'oxyde de bismuth pentavalent ou d'oxyde double de bismuth pentavalent et de sodium, d'autre part. Dans tous les autres cas, plusieurs mécanismes se sont superposés, puis, à température élevée, le carbonate de sodium est entré en réaction.

La confrontation des trois techniques nous a permis de déceler à basse température la formation de composés d'addition du peroxyde de sodium et d'oxydes métalliques du molybdène, tungstène, uranium, vanadium et sans doute du niobium et du tantalum. Ils doivent avoir des formules telles que $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{WO}_3$, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_3$, $2 \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{V O}_5$. Ainsi, par ce rôle, le peroxyde de sodium ressemble-t-il à l'eau oxygénée.

Nous avons admis également la formation transitoire d'oxydes de chrome CrO_2 et $\text{CrO}_{2.6}$ en nous servant uniquement des résultats de la thermogravimétrie.

Théoriquement, la formule du peroxyde de sodium devait nous faire attendre une telle diversité de comportement. En réalité, nous ne pouvions prévoir que le peroxyde exercerait telle activité à l'égard de tel oxyde. Il n'était pas évident, en particulier, qu'il participerait à la formation d'oxydes mixtes $x \text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{MeO}_n$. Leur stabilité thermique est relativement grande si nous la comparons à celle des composés sur-oxygénés des mêmes oxydes, tels que peroxydes ou véritables persels qui sont préparés par action de l'eau oxygénée en milieu aqueux. Nous aurions pu penser également que l'attaque de l'anhydride antimonieux conduirait directement à un antimoniate, suivant le même mécanisme que celui de la préparation du chromate de sodium.

La spectrographie d'absorption infra-rouge nous a permis d'identifier des produits de réaction sans modifier l'équilibre des phases présentes ⁽⁶⁵⁾. Il n'aurait pas été facile, en effet, d'identifier par voie chimique un mélange de molybdate normal et de bimolybdate, de tungstate normal et de bitungstate, d'ortho et de métavanadate.

Par analogie avec d'autres spectres déjà connus, nous avons identifié l'uranate de sodium Na_2UO_4 , le bimolybdate $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, le bitungstate $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, le pyrovanadate $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, l'orthoniobiate Na_3NbO_4 , l'orthotantalate Na_3TaO_4 , le méta-antimonite NaSbO_2 et l'aluminate de sodium $[\text{NaAlO}_2]_n$, n égalant 2 ou 3.

Aucun indice ne nous a permis de supposer l'existence de composés à valence anormale semblables à ceux qui ont été étudiés par Scholder et son équipe ⁽⁶⁴⁾.

⁽⁶³⁾ J. LECOMTE et R. FREYMAN, *Bull. Soc. chim.*, 1941, **8**, 622.

⁽⁶⁴⁾ R. SCHOLDER, *Angew. Chem.*, 1958, **70**, 583-594.

⁽⁶⁵⁾ M. VILTANGE, *XX^e Congrès du G. A. M. S.*, Paris, 1957, 121-122.

Les dosages des quantités d'oxyde attaqué ont été faits dans un esprit différent de celui de la mise en solution pratique d'un oxyde ou d'un minéral. Nous ne voulions pas que la reprise par un liquide dissolve une certaine quantité d'oxyde résiduel. Il nous a fallu trouver, quand elles n'étaient pas explicitement indiquées, des méthodes de séparation des produits de chauffage et des oxydes. Néanmoins, les valeurs du rendement de l'attaque de l'anhydride vanadique doivent être légèrement erronées par excès. En outre, nous n'avons pu séparer l'antimonite ou l'antimoniote de sodium des oxydes d'antimoine.

Nous avons indiqué les rapports moléculaires et les températures de fin de chauffage convenant à une attaque complète des oxydes, sans trop grand excès de peroxyde de sodium. Nous récapitulons ces résultats :

Oxyde métallique . . .	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	WO ₃	UO ₃	V ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Rapport moléculaire. . .	10/1	10/1	> 10/1	4/1	6/1	> 10/1	4/1
° C maximum	660	500	510	500	400	430	600

Oxyde	Espèces chimiques obtenues par action du peroxyde de sodium	Espèces chimiques obtenues par action de l'air	Espèces chimiques obtenues par action du carbonate
Cr ₂ O ₃	Na ₂ CrO ₄ de 100° à 660°.	CrO ₂ de 280° à 420°. CrO _{2,6} de 445° à 570°.	Na ₂ CrO ₄ de 445° à 800°.
MoO ₃	Na ₂ O ₂ .MoO ₃ de 80° à 320°. Na ₂ MoO ₄ de 80° à 400°-500°.		Na ₂ MoO ₄ } de 520° à 650°. Na ₂ Mo ₂ O ₇ }
WO ₃	Na ₂ O ₂ .WO ₃ de 70° à 330°. Na ₂ WO ₄ de 70° à 510°.		Na ₂ W ₂ O ₇ } de 545° à 800°. Na ₂ WO ₄ }
UO ₃	Na ₂ O ₂ .UO ₃ de 70° à 330°. Na ₂ UO ₄ de 70° à 450°-500°.		Na ₂ UO ₄ de 725° à 960°.
V ₂ O ₅	2 Na ₂ O ₂ .V ₂ O ₅ de 165° à 307°. Na ₃ VO ₄ de 165° à 400°.		Na ₃ VO ₄ } de 440° à 760°. NaVO ₃ }
Nb ₂ O ₅	? de 43° à 370°. Na ₂ NbO ₄ de 43° à 470°.		
Ta ₂ O ₅	Na ₃ TaO ₄ de 310° à 400°.		
Sb ₂ O ₃	NaSbO ₂ de 58° à 335°.	NaSbO ₃ } de 406° à 710°. Sb ₂ O ₄ }	NaSbO ₃ de 710° à 1000°.
Bi ₂ O ₃	Bi ₂ O ₅ ou xNa ₂ O. Bi ₂ O ₃ de 305° à 430°.		
Al ₂ O ₃	(NaAlO ₂) _n de 326° à 600° (n = 2 ou 3).		(NaAlO ₂) _n de 640° à 736° (n = 2 ou 3).

(66) M. JACQUINOT, *C. R.*, 1954, **238**, 105-107.

(67) M. VILTANGE, *C. R.*, 1954, **239**, 61-63.

(68) M. VILTANGE, *C. R.*, 1956, **242**, 781-783.

(69) M. VILTANGE, *III^e Congrès International des Réactions à l'état solide*, Madrid, 1956, 723-730.

(70) M. VILTANGE, *C. R.*, 1957, **244**, 1215.

Cinq des sept températures se répartissent entre 400° et 500°. Seuls l'anhydride tungstique et l'oxyde de bismuth n'ont pas été complètement attaqués. Dans le 2^e tableau ci-contre nous avons noté la nature des composés chimiques obtenus au cours des réactions que nous avons étudiées.

*(Laboratoire de recherches micro-analytiques
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris-5^e).*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'effet Raman dans les cristaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 juin 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

